

L1 ANSWER 1 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
AN 1996-439682 [44] WPINDEX

DNC C1996-138345

TI Polyolefin resin compsn. - comprises organic phosphite sorbitol, basic inorganic or aliphatic carboxylic acid aluminium salt and polyolefin resin..

DC A17 E19

PA (ASAE) ASAHI DENKA KOGYO KK

CYC 1

PI JP 08217924 A 19960827 (199644) * 9 C08L023-00 <--
JP 3436434 B2 20030811 (200354) 9 C08L023-00

ADT JP 08217924 A JP 1995-49135 19950214; JP 3436434 B2 JP 1995-49135 19950214

FDT JP 3436434 B2 Previous Publ. JP 08217924

PRAI JP 1995-49135 19950214 /

IC ICM C08L023-00

ICS C08K003-16; C08K003-22; C08K005-053; C08K005-1575; C08K005-527

/ BINARY DATA / sugie2trn001.TIF

AB JP 08217924 A UPAB: 19961104

Synthetic resin compsn. is obtd. by compounding (A) 0.001-5 pts. wt. of an organic phosphite cpd. of formula (1), (B) 0.001-5 pts. wt. of a sorbitol cpd. of formula (2); and (C) 0.001-5 pts. wt. of at least one Al cpd. selected from (a) basic inorganic Al cpds. and Al salts of 8-30 C aliphatic carboxylic acids with (D) 100 pts. wt. of a polyolefin resin.

In the formulae, R1 is tert. butyl or tert. amyl; R2 is a 1-18 C alkyl; R3 is H or 1-8C alkyl; R4 is H, halogen, 1-8 C alkyl, alkoxy or -OH; l = 0 or 1; m and n are each an integer 0-5.

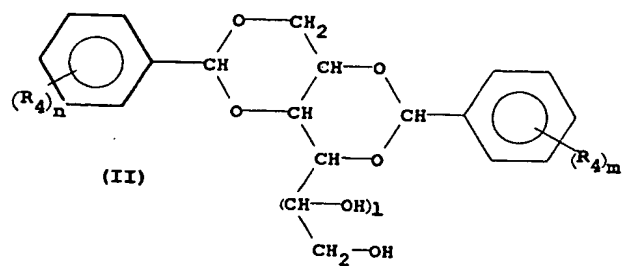
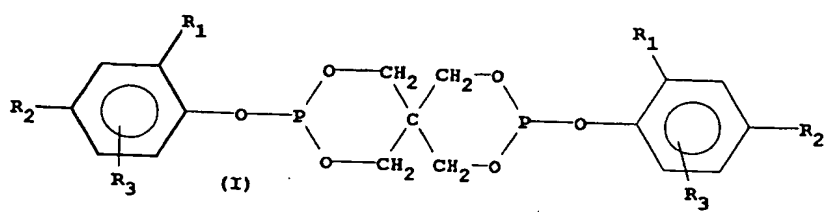
ADVANTAGE - The resin compsn. has high stability and transparency.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB; GI; DCN

MC CPI: A04-G01B; A08-A03; A08-M09C; A09-A02; E05-B03; E05-G07



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-217924

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int. Cl. ⁶
C08L 23/00
C08K 3/16
5/053
5/527

識別記号
KFM
KEA
KEL

F I
C08L 23/00 KFM
C08K 3/16 KEA
5/053 KEL
5/527

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全9頁)

(21) 出願番号 特願平7-49135

(22) 出願日 平成7年(1995)2月14日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 高橋 雅之

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72) 発明者 幸野 俊則

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂組成物

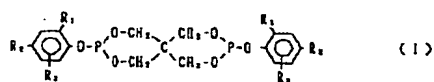
(57) 【要約】

【目的】 透明性、着色性、加工安定性に優れるポリオレフィン樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリオレフィン樹脂100重量部に対し、

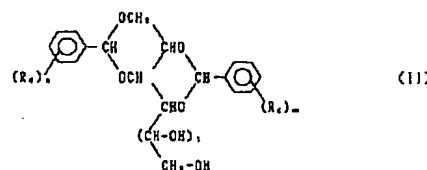
(a) 下記一般式(I)で表される有機ホスファイト化合物0.001~5重量部、(b) 下記一般式(II)で表されるソルビトール化合物0.001~5重量部および(c) 塩基性無機アルミニウム化合物および炭素原子数8~30の脂肪族カルボン酸のアルミニウム塩から選ばれるアルミニウム化合物の少なくとも一種0.001~5重量部を配合した合成樹脂組成物。塩基性無機アルミニウム化合物としては、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウムまたはハイドロタルサイト類が挙げられる。

【化1】



(式中、R₁は第三ブチル基又は第三アミル基を示し、R₂は炭素原子数1~8のアルキル基を示し、R₃は水素原子又は炭素原子数1~8のアルキル基を示す。)

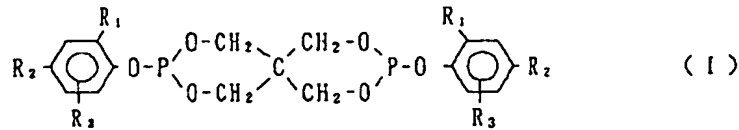
【化2】



(式中、R₄は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~8のアルキル基、アルコキシ基または水酸基を示し、同一化合物において異なっても良い。1は0または1を、m、nは0~5の整数を表す。)

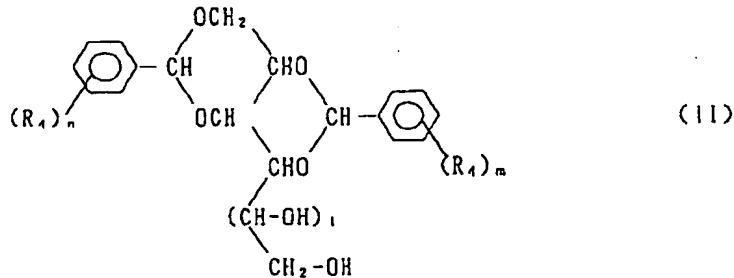
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン樹脂 1 0 0 重量部に対し、(a) 下記一般式 (I) で表される有機ホスファイト化合物 0. 0 0 1 ~ 5 重量部、(b) 下記一般式 (I) で表されるソルビトール化合物 0. 0 0 1 ~ 5 重量



(式中、R₁は第三ブチル基又は第三アミル基を示し、R₂は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基を示し、R₃は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。)

【化 2】



(式中、R₄は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、アルコキシ基または水酸基を示し、同一化合物において異なっても良い。1 は 0 または 1 を、m、n は 0 ~ 5 の整数を表す。)

【請求項 2】 塩基性無機アルミニウム化合物が水酸化アルミニウム、酸化アルミニウムまたはハイドロタルサイト類である請求項 1 の合成樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリオレフィン樹脂組成物に関し、詳しくは、ジアリールペンタエリスリトールジホスファイト化合物、ソルビトール化合物および特定のアルミニウム化合物を含有する、透明性、着色性、加工安定性に優れたポリオレフィン樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び問題点】ポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂はその優れた機械強度、耐薬品性等の特性から、フィルム、シートあるいは各種の成形品として用いられている。しかし、これらポリオレフィン樹脂は、高温加工時あるいは過酷な使用条件下における安定性に劣る欠点があり、物性が低下したり、着色したりすることが知られている。

【0 0 0 3】この高温加工時あるいは過酷な使用条件下における安定性を改善するために有機ホスファイト化合物を用いることが知られており、特に、ジアリールペンタエリスリトールジホスファイト化合物はその効果が大きいことが知られている。

【0 0 0 4】また、ポリオレフィン樹脂は一般に透明性

部および(c)塩基性無機アルミニウム化合物および炭素原子数 8 ~ 3 0 の脂肪族カルボン酸のアルミニウム塩から選ばれるアルミニウム化合物の少なくとも一種 0. 0 0 1 ~ 5 重量部を配合した合成樹脂組成物。

【化 1】

が不十分であり、食品包装フィルムや衣装ケース等に用いるには、種々の造核剤による透明性の改善が必要とされている。造核剤としては、アルミニウム-p-tert-ブチルベンゾエート、芳香族リン酸エステル金属塩、アミノ酸金属塩およびソルビトール化合物等が知られており、特に、ソルビトール化合物は透明性改良において優れた効果を示すことが知られている。

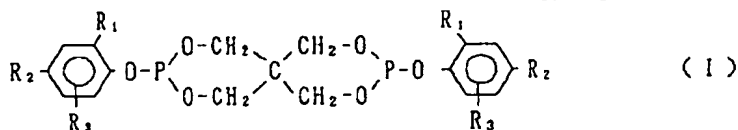
【0 0 0 5】ポリオレフィン樹脂にリン系酸化防止剤とソルビトール化合物を添加することで、加工安定性と透明性に優れたポリオレフィン樹脂組成物を提供することが期待され、特開昭 6 3 - 9 5 2 4 6 号公報および特開平 1 - 3 8 4 5 4 号公報には、ポリプロピレンにリン系酸化防止剤とソルビトール化合物を併用することが提案されている。

【0 0 0 6】しかしながら、上記のジアリールペンタエリスリトールジホスファイト化合物とソルビトール化合物を併用した場合には、ポリオレフィン樹脂の加工安定性および透明性において、改善効果は認められるものの、各々単独で用いた場合に比較して改善効果が小さく、加工安定性と透明性を十分に両立することができなかった。このように、ジアリールペンタエリスリトールジホスファイト化合物とソルビトール化合物が拮抗作用を示すため、これらの組み合わせでは安定性と透明性の両方が満足できる製品を得ることはできず、ジアリールペンタエリスリトールジホスファイト化合物とソルビトール

ール化合物を併用した場合の拮抗作用を防止することが強く望まれていた。

【0007】特開昭60-90238号公報には、触媒残渣を有するポリプロピレン樹脂にソルビトール化合物、ホスファイト化合物およびハイドロタルサイト等の触媒失活剤を併用することが提案されているが、ホスファイト化合物としてはソルビトール化合物との拮抗作用を示さないか、殆ど示さない化合物のみが記載され、本発明の特定のジアリールペンタエリスリトールジホスファイト化合物は具体的には記載されておらず、ソルビトール化合物と特定のジアリールペンタエリスリトールジホスファイト化合物が拮抗作用を示すことについては全く記載されていない。また、触媒失活剤としてはアルミニウム化合物を含むもののカルシウムステアレート等の化合物でも良いとされ、アルミニウム化合物が拮抗作用を抑制することを示唆するものでもなかった。

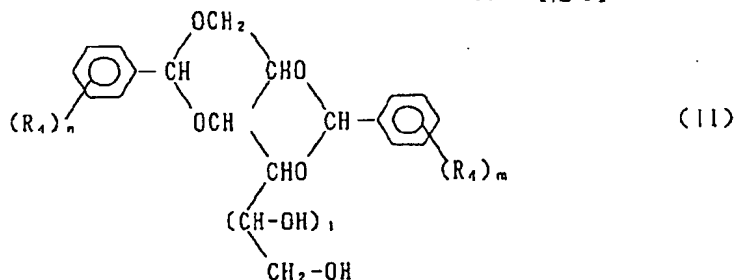
【０００８】また、特開昭６１－１３３２５１号公報および特開平１－２０２４９号公報には、ペンタエリスリトールジホスファイト化合物とハイドロタルサイト類を併用することによってポリオレフィン樹脂の安定性を改善しえることが記載されているが、本願発明の特定のソルビトール化合物を併用することは具体的には記載され



(式中、R₁は第三ブチル基又は第三アミル基を示し、R₂は炭素原子数1～8のア
ルキル基を示し、R₃は水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を示す。)

【0 0 1 2】

30 【化4】



(式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～8のアルキル基、アルコキシ基または水酸基を示し、同一化合物において異なっても良い。lは0ま

たは 1 を、 m 、 n は $0 \sim 5$ の整数を表す。)

【0013】以下、本発明の合成樹脂組成物について詳述する。

【0014】本発明において用いられる上記一般式 (I) において、R、およびR₂で表される炭素原子数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第三ブチル、アミル、第三アミル、オクチル、イソオクチル、第三オクチル等が挙げられ、特に、炭素原子数1～5の

ておらず、ハイドロタルサイト類によるホスファイト化合物とソルビトール化合物の拮抗作用を防止することについても全く記載されていない。

【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明者等はかかる現状に鑑み、ジアリールペンタエリスリトールジホスファイト化合物とソルビトール化合物を併用した場合の拮抗作用を防止する第三成分を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のアルミニウム化合物を併用した場合に、他の特性に悪影響を与えずに拮抗作用を防止し得ることを見出し、本発明に到達した。

【００１０】即ち、本発明は、ポリオレフィン樹脂１００重量部に対し、（ａ）下記一般式（Ⅰ）で表される有機ホスファイト化合物０．００１～５重量部、（ｂ）下記一般式（Ⅱ）で表されるソルビトール化合物０．００１～５重量部および（ｃ）塩基性無機アルミニウム化合物および炭素原子数８～３０の脂肪族カルボン酸のアルミニウム塩から選ばれるアルミニウム化合物の少なくとも一種０．００１～５重量部を配合した合成樹脂組成物を提供するものである。

【0 0 1 1】

【化 3】

アルキル基である化合物が好ましい。

【0015】従って、上記一般式(1)で表される有機ホスファイト化合物の具体例としては、例えば、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2-第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ第三アミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ第三ブチル-5-

メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2-第三ブチル-4, 6-ジメチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-エチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三アミル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

【0016】これらの化合物は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して、0.001~5、好ましくは0.01~3重量部が添加される。添加量が上記の範囲より少ない場合は安定性の改善効果が不十分であり、上記の範囲より多く添加しても効果はそれ以上改善されず無駄となる。

【0017】また、上記一般式(II)において、R₄で表される炭素原子数1~8のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、第三ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、第三ブトキシ、ペンタオキシ、オクチルオキシなどが挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素および臭素が挙げられる。

【0018】従って、上記一般式(II)で表されるソルビトール化合物の具体例としては、例えば、1・3, 2・4-ジベンジリデンソルビトール、1・3-ベンジリデン-2・4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1・3-ベンジリデン-2・4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1・3-p-メチルベンジリデン-2・4-ベンジリデンソルビトール、1・3-p-エチルベンジリデン-2・4-ベンジリデンソルビトール、1・3-p-メチルベンジリデン-2・4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1・3-p-エチルベンジリデン-2・4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1・3, 2・4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(p-n-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(p-i-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(p-n-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(p-s-ブチルベンジリ

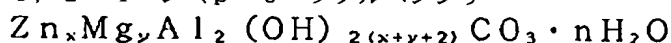
デン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(p-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(2', 4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(p-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(p-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1・3-ベンジリデン-2・4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1・3-p-クロルベンジリデン-2・4-ベンジリデンソルビトール、1・3-p-クロルベンジリデン-2・4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1・3-p-クロルベンジリデン-2・4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1・3-p-メチルベンジリデン-2・4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1・3-p-エチルベンジリデン-2・4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1・3, 2・4-ジ(p-クロロベンジリデン)ソルビトールなどが挙げられる。

【0019】これらの化合物は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して、0.001~5、好ましくは0.01~3重量部が添加される。添加量が上記の範囲より少ない場合は透明性の改善効果が不十分であり、上記の範囲より多く添加しても効果はそれ以上改善されず無駄となる。また、これらの化合物と、前記有機ホスファイト化合物の比率は特に限定を受けないが、一般には、有機ホスファイト化合物に対して0.5~20重量倍量が用いられる。

【0020】また、本発明で用いられるアルミニウム化合物は、塩基性無機アルミニウム化合物および炭素原子数8~30の脂肪族カルボン酸のアルミニウム塩から選ばれるものである。ここで塩基性無機アルミニウム化合物とは、酸性物質の吸着能を有する無機アルミニウム化合物であり、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、下記式で表されるハイドロタルサイト類等が挙げられ、その粒径および結晶水の有無に係わらずに用いることができる。また、脂肪族カルボン酸のアルミニウム塩としては、例えば、オクチル酸、ネオオクチル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、ベヘン酸、トリアコンタン酸などの炭素原子数8~30の脂肪族カルボン酸のアルミニウム塩が挙げられ、これらは、塩基性であっても中性塩であってもよい。

【0021】

【化5】



(式中、xは0~3を示し、yは1~6を示し、また、x+yは4~6を示す。

nは0~10を示す。)

【0022】これらのアルミニウム化合物は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して、0.001~5、好

ましくは0.01~3重量部が添加され、特に、上記有機ホスファイト化合物とソルビトール化合物の合計量に

対して、20～300重量%となるように添加することが好ましい。添加量が上記のポリオレフィン樹脂に対する添加範囲より少ない場合は拮抗作用を防止する効果が不十分であり、上記の範囲より多く添加しても効果はそれ以上改善されず無駄となる。

【0023】本発明で用いられるポリオレフィン樹脂としては、例えば、高密度、低密度および直鎖状低密度ポリエチレン、アイソタクチックおよびシンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ3-メチル-1-ペンテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレンランダムおよびブロック共重合体等の α -オレフィン単独重合体および共重合体が挙げられる。

【0024】また本発明におけるポリオレフィン樹脂の定義は広く、例えばエチレン-プロピレン共重合エラストマー、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合エラストマー等のエラストマー、あるいはこれらと他の熱可塑性樹脂との混合物も本発明のポリオレフィン樹脂に含まれる。

【0025】本発明は、上記のポリオレフィン樹脂に対して、(a)成分の有機ホスファイト化合物、(b)成分のソルビトール化合物及び(c)成分のアルミニウム化合物を添加することによって、(a)成分と(b)成分の拮抗作用を防止しながら安定性及び透明性を改善するものであるが、これらとともに、慣用の他の添加剤を併用添加することができる。

【0026】これらの添加剤として特に好ましいものとしては、フェノール系、チオエーテル系及び本発明の(a)成分以外のリン系の酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。

【0027】上記フェノール系抗酸化剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェノール、ステアリル- (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ジステアリル- (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホネート、2-第三ブチル-4-メチル-6- (2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェノール、チオジエチレンビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサメチレンビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサメチレンビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド]、3, 5-ジオキサオクタン-1, 8-ジイルビス (3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- ((3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシエチル)] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、4, 4'-チオビス (2-第三ブチル-5-メチルフェノール)、2, 2'

-メチレンビス (4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (2-第三ブチル-5-メチルフェノール)、ビス [2-第三ブチル-4-メチル-6- (2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェニル] テレフタレート、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-5-第三ブチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニルオキシエチル) イソシアヌレート、テトラキス [メチレン-3- (3', 5'-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン等が挙げられる。

【0028】また、上記チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、ジミリスチル、ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート化合物及びテトラキス [メチレン (3-ドデシルチオ) プロピオネート] メタン等のポリオール β -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル化合物が挙げられる。

【0029】また、上記(a)成分以外のリン系酸化防止剤としては、例えば、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ (トリデシル) フェニルホスファイト、テトラ (トリデシル) ビスフェノールAジホスファイト、ヘキサ (トリデシル) -1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタントリホスファイト、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェニル) オクチルホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

【0030】また、上記紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス (2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン) 等の2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物；2- (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリア

ゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボオクトキシエチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)等の2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール化合物; 2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-s-トリアジン等のトリアジン化合物; フェニルサリシレート、レゾルシンモノベンゾエート、2,4-ジ第三ブチルフェニル-3,5-ジ第三ブチルベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ第三ブチルベンゾエート等のベンゾエート化合物; 2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド化合物; エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル- α -シアノ- β -メチル- β -(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート化合物が挙げられる。

【0031】また、上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルスチアレート、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルスチアレート、N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ドデシルコハク酸イミド、1-[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロネート、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン、テトラ(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタン-1,2,3,4-テトラカルボキシレート、テトラ(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタン-1,2,3,4-テトラカルボキシレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ジ(トリデシル)ブタン-1,2,3,4-テトラカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-ジ(トリデシル)ブタン-1,2,3,4-テトラカルボキシレート、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)オキ

シカルボニル)ブチルカルボキシ)エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(トリス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)オキシカルボニル)ブチルカルボキシ)エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1,5,8,12-テトラキス[4,6-ビス(N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-N-ブチルアミノ)-s-トリアジン-2-イル]-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,5,8,12-テトラキス[4,6-ビス(N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-N-ブチルアミノ)-s-トリアジン-2-イル]-1,5,8,12-テトラアザドデカン、2-第三オクチルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン/N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン縮合物、1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジメチル縮合物、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン/ジプロモエタン縮合物などが挙げられる。

【0032】その他、必要に応じて、ビス(4-第三ブチルフェニル)ホスフェートアルカリ金属塩、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェートアルカリ金属塩、アルミニウムビス(4-第三ブチルベンゾエート)等の造核剤; カルシウムステアレート、亜鉛ステアレート等の金属石ケン; ステアリルアルコール等の高級アルコール; 重金属不活性化剤; 可塑剤; エポキシ化合物; 発泡剤; 帯電防止剤; 難燃剤; 充填剤; 着色剤; 滑剤等を配合することができる。

【0033】本願発明は、本願発明の(a)成分、(b)成分、(c)成分及び必要に応じて上記その他の配合成分をポリオレフィン樹脂に添加するものであり、その添加方法には特に制限を受けず、各添加剤を各々別個にポリオレフィン樹脂に添加する方法、各添加剤を混合物として合成樹脂に添加する方法あるいはマスターバッチと称される予め添加剤を高濃度に含有するポリオレフィン樹脂組成物を調製し、それをポリオレフィン樹脂に添加する方法のいずれでも採用することができる。

【0034】また、本願発明のポリオレフィン樹脂組成物は、その加工方法に制限を受けず、押し出し加工、カレンダー加工、射出成形、ブロー成形、インフレーション成形等の周知の加工方法によって、シート、フィルム、繊維、各種成形材料へと加工することができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例によって制限を受けるものではない。

【0036】(実施例1) ポリプロピレン単独重合体1

10

20

30

40

50

00重量部に対して、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン0.1重量部、ジラウリルチオジプロピオネート0.2重量部、有機ホスファイト化合物としてビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト0.1重量部、造核剤のソルビトール化合物として1, 3, 2, 4-ジベンジリデンソルビトール0.5重量部および表-1記載のアルミニウム化合物を加え、らいかい機で混合した。その後、280℃での押し出し加工を繰り返して行い、押し出し加工1回目と5回目のメルトフローレート(MFR)の変化(5回目/1回目)を測定した。また、押し出し加工1回目の組成物について、その

ヘイズ値を測定した。尚、比較のため、有機ホスファイト化合物をジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト(比較化合物1)に変更した場合及び造核剤をアルミニウム-p-tert-ブチルベンゾエート(比較化合物2)に変更した場合についても同様の試験を行った。その結果を表-1に示す。

【0037】尚、ポリプロピレンにおいては加工時に主鎖切断が起こり、MFRが増加するため、MFRの変化が1に近いほうが加工安定性に優れる。また、ヘイズ値は小さい方が好ましく、ヘイズ値が小さいほど透明性が良好であることを示す。

【0038】

【表1】

表-1

	アルミニウム化合物	添加量	MFR変化	ヘイズ値
実施例				
1-1	無水酸化アルミニウム	0.1	1.48	10.1
1-2	"	0.3	1.40	10.5
1-3	"	1.0	1.36	10.7
1-4	含水酸化アルミニウム ^{*1}	0.3	1.38	10.3
1-5	水酸化アルミニウム	0.3	1.41	10.5
1-6	ハイドロタルサイト ^{*2}	0.3	1.48	10.5
1-7	Al-ジステアレート	0.3	1.55	11.2
比較例				
1-1	なし	—	3.41	16.3
1-2	なし(造核剤未添加)	—	1.55	38.6
1-3	なし(有機ホスファイト未添加)	—	11.24	16.0
1-4	なし(造核剤及び有機ホスファイト未添加)	—	11.30	40.4
1-5	ステアリン酸カルシウム	0.3	3.05	18.8
1-6	なし(有機ホスファイトを比較化合物1に変更)	—	3.14	17.2
1-7	なし(造核剤無添加、有機ホスファイトを比較化合物1に変更)	—	3.16	39.2
1-8	無水酸化アルミニウム(有機ホスファイトを比較化合物1に変更)	0.3	3.06	13.3
1-9	なし(造核剤を比較化合物2に変更)	—	1.53	32.8
1-10	無水酸化アルミニウム(造核剤を比較化合物2に変更)	0.3	1.38	29.7

*1: キョーワード200(協和化学工業(株)製)

*2: $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$

【0039】(実施例2)ポリプロピレン単独重合体100重量部に対して、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン0.1重量部、ジラウリルチオジプロピオネート0.2重量部、有機ホスファイト化合物としてビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチル

フェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト0.1重量部、無水酸化アルミニウム0.3重量部および表-2に記載した造核剤0.5重量部を加え、らいかい機で混合した。その後、280℃での押し出し加工を繰り返して行い、実施例1と同様にして、MFRの変化およびヘイズ値を測定した。その結果を表-2に示す。

【 0 0 4 0 】

【 表 2 】

表-2

	造 核 剤	MFR変化	ヘ イ ズ 値
実施例 2-1	1・3,2・4-ジ-(p-メチルベンジリデン)ソルビトール	1. 4 2	9. 4
2-2	1・3,2・4-ジ-(p-エチルベンジリデン)ソルビトール	1. 4 0	9. 1
2-3	1・3-p-クロルベンジル-2・4-メチルベンジリデン ソルビトール	1. 4 0	9. 2
2-4	1・3,2・4-ジ-(p-クロルベンジリデン)ソルビトール	1. 4 4	9. 5
2-5	1・3,2・4-ジ-(2',4'-シメチルベンジリデン) ソルビトール	1. 4 6	8. 7

【 0 0 4 1 】 (実施例 3) 高密度ポリエチレン樹脂 (ハイゼックス 2200 J (密度 0. 965) : 三井石油化学 (株) 製) 100 重量部に対して、ステアリル-3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート 0. 1 重量部、1・3, 2・4-ジ(p-メチルベンジリデン) ソルビトール 0. 3 重量部、酸化アルミニウム 0. 3 重量部および表-3 に記載した有機ホスファイト化合物 0. 2 重量部を加え、ヘンシェルミキサーで 1100 rpm × 3 分間混合した。230℃の単軸押出機でペレットを作成した後、150℃ × 180 Kg/cm² × 5 分間の圧縮成形により 1 mm 厚の試験片を作成した。

【 0 0 4 2 】 作製したペレットを用いて MFR を、圧縮成形して得られた試験片を相対湿度 100% × 40℃の

恒温恒湿器に 7 日間保持した後の顕微鏡による表面観察からブルームの有無を 5 段階 (1 はブルームなし、3 はブルームが部分的に認められ、5 は全面にブルームが認められる) で評価した。また、ソルビトール化合物の分解により生ずるアルデヒド臭気の有無を、ベレット 20 g をサンプル瓶に入れ 60℃ × 4 時間後に 10 人の試験者による 5 段階評価 (1 は無臭、3 は微かなアルデヒド臭気、5 は強いアルデヒド臭気を示す。) の平均値により測定した。その結果を表-3 に示す。

【 0 0 4 3 】 尚、ポリエチレンは加工時に架橋を起して MFR が低下するため、MFR の変化は 1 に近いほうが加工安定性に優れることを示す。

【 0 0 4 4 】

【 表 3 】

表-3

	有機ホスファイト化合物	MFR 変化	ブルーム	臭気
実施例 3-1	ビス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト	0. 85	1	2
3-2	ビス (2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト	0. 92	1	2
3-3	ビス (2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト	0. 85	1	2
3-4	ビス (2-第三ブチル-4, 6-ジメチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト	0. 88	1	2
比較例 3-1	なし	0. 36	2	3
3-2	なし (酸化アルミニウム無添加)	0. 36	2	3
3-3	ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト	0. 66	3	2
3-4	トリス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト	0. 61	2	2
3-5	ビス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト (酸化アルミニウム無添加)	0. 69	4	5

【0045】各実施例の結果から明らかなように、本願発明の（a）成分であるジアリールペンタエリスリトールジホスファイト化合物は、加工時のような過酷な条件下における樹脂の劣化を防止する安定化効果が大きく、また、（b）成分であるソルビトール化合物は透明性改良効果が大きい。両者を併用した場合には、安定化効果および透明性改良効果ともに著しく低下してしまう。

【0046】このような現象（拮抗作用）は、（a）成分以外の有機ホスファイト化合物及び／または（b）成分以外の造核剤を用いた場合にはほとんど認められず、本発明の（a）成分及び（b）成分を併用した場合のみに現れる極めて特異的な現象である。

【0047】また、（a）成分以外の有機ホスファイト化合物および／または（b）成分以外の造核剤を用いた

場合に、（c）成分の特定のアルミニウム化合物を更に併用してもその安定化効果及び透明性はほとんど改善されないにも係わらず、（a）成分、（b）成分及び

（c）成分を併用した場合には、（a）成分及び（b）成分を併用した場合の拮抗作用を防止していることが明らかであり、本願発明の組み合わせによる効果が極めて顕著でかつ特異的なものであることが明らかである。

【0048】

【発明の効果】ポリオレフィン樹脂に一般式（I）で表される有機ホスファイト化合物、一般式（II）で表されるソルビトール化合物及び特定のアルミニウム化合物を添加することにより、有機ホスファイト化合物及びソルビトール化合物の拮抗作用を防止し、安定性及び透明性の著しく優れたポリオレフィン樹脂組成物が得られる。